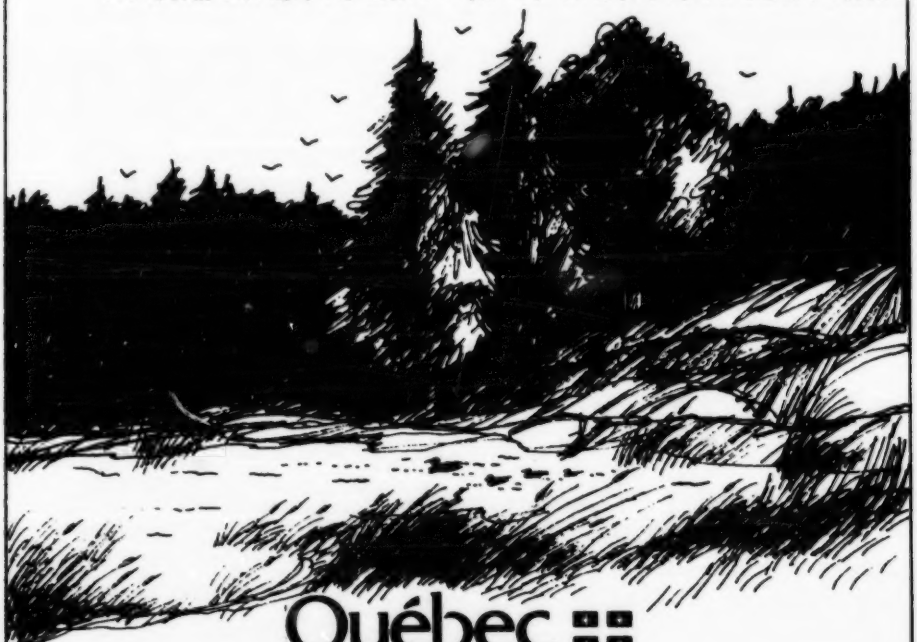
CONCENTRATIONS DE GLYPHOSATE DANS L'AIR ET EXPOSITION DES TRAVAILLEURS LORS DE CERTAINES PULVÉRISATIONS TERRESTRES DE PHYTOCIDES, EN 1986.



Québec

00641/

CONCENTRATIONS DE GLYPHOSATE DANS L'AIR ET EXPOSITION DES TRAVAILLEURS LORS DE CERTAINES PULVÉRISATIONS TERRESTRES DE PHYTOCIDES, EN 1986

Luc Major, biologiste
Guy Mamarbachi, chimiste

Service des études environnementales

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC
MINISTÈRE DE L'ÉNERGIE ET DES RESSOURCES
DIRECTION DE LA CONSERVATION

QUÉBEC, MAI 1987

ISBN 2-550-17417-8
Dépôt légal, 2e trimestre 1987
Bibliothèque nationale du Québec
Publication numéro 3316

REMERCIEMENTS

Nous remercions les employés du MER affectés aux pulvérisations qui nous ont accordé une excellente collaboration lorsque nous avons étudié l'exposition liée à leur fonction. Ce sont Messieurs Laurent Duqas, André Girard, Ludqer Larocque et Léon Leblanc. Nous tenons également à exprimer notre reconnaissance à Messieurs Léonard Leblanc, contremaître du site, et Gérard Arsenault, responsable du projet.

Nos remerciements s'adressent enfin à l'équipe du Service des études environnementales impliquée dans ce travail:

Monsieur Ghislain Rousseau, technicien en eau et assainissement
Madame Hélène Marquis, technicienne en eau et assainissement
Madame Nicole Nadeau, technicienne de laboratoire

RÉSUMÉ

Dans le cadre du programme de pulvérisations terrestres de phytocides, 47 échantillons d'air ont été prélevés en 1986 à différents postes de travail au site de Dunière afin d'évaluer l'exposition des travailleurs au glyphosate par voie d'inhalation.

On a détecté du glyphosate (>0,1 $\mu g/m^3$) dans tous les échantillons d'air prélevés sauf deux. Les concentrations allaient de 0,11 $\mu g/m^3$ à un maximum de 10,50 $\mu g/m^3$. Il ressort que le préposé au mélange du produit était l'employé le plus exposé du point de vue de l'inhalation. Cependant, il semble que même les plus fortes concentrations mesurées ne représentent qu'un risque négligeable pour la santé des travailleurs examinés.

ABSTRACT

Within the program of ground spraying of phytocide, 47 air samples were collected in 1986 at the Dunière site in order to evaluate the worker's exposure to glyphosate through inhalation.

Glyphosate was detected (>0,1 $\mu g/m^3$) in all but two of the samples. Concentrations varied between 0,11 $\mu g/m^3$ and a maximum of 10,50 $\mu g/m^3$. The mixer was the most exposed worker as far as inhalation is concerned. However, it seems that even the highest measured concentrations represent but a negligible hazard for the health of the workers.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ v

ABSTRACT vii

TABLE DES MATIÈRES ix

1. INTRODUCTION 1

2. MÉTHODOLOGIE 3

2.1 Préparation et application du produit 3
2.2 Échantillonnage de l'air 4
2.3 Méthode analytique 4

2.3.1 Extraction 4
2.3.2 Dérivation 5
2.3.3 Dosage 5

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION 7

BIBLIOGRAPHIE 11

1. INTRODUCTION

Dans le but de contrôler la végétation compétitive dans les aires reboisées, le ministère de l'Énergie et des Ressources (M.E.R.) a poursuivi en 1986 son programme d'entretien chimique des plantations. Ce programme consiste à pulvériser des phytocides par voie terrestre afin de permettre aux résineux de supplanter les feuillus indésirables.

Le programme d'entretien chimique 1986 a couvert une superficie d'environ 7 000 hectares dont plus de 60% étaient situés dans la région du Bas Saint-Laurent - Gaspésie. Un programme de cette envergure implique des milliers d'heures de travail pour les équipes responsables de sa réalisation.Dans le but d'évaluer l'exposition des travailleurs au phytocide glyphosate, le Centre de Toxicologie du Québec, affilié au Centre Hospitalier de l'Université Laval, a obtenu un contrat du MER pour effectuer la surveillance biologique des travailleurs forestiers affectés à l'entretien chimique des plantations. En 1986, l'objectif de cette étude était de développer une méthode de surveillance biologique de l'exposition basée sur la mesure des taux urinaires de glyphosate.

Afin de compléter ces travaux, le Service des études environnementales (S.E.E.) du M.E.R. a mis sur pied un projet visant à évaluer les concentrations de glyphosate dans l'air auxquelles sont exposés ces travailleurs. L'étude a été réalisée dans le canton Dunière, à 48 km au sud de Sainte-Anne-des-Monts, en Gaspésie (Figure 1).

Ce rapport présente les résultats obtenus aux différents postes de travail. Il comporte une discussion de la signification des concentrations mesurées d'un point de vue toxicologique.

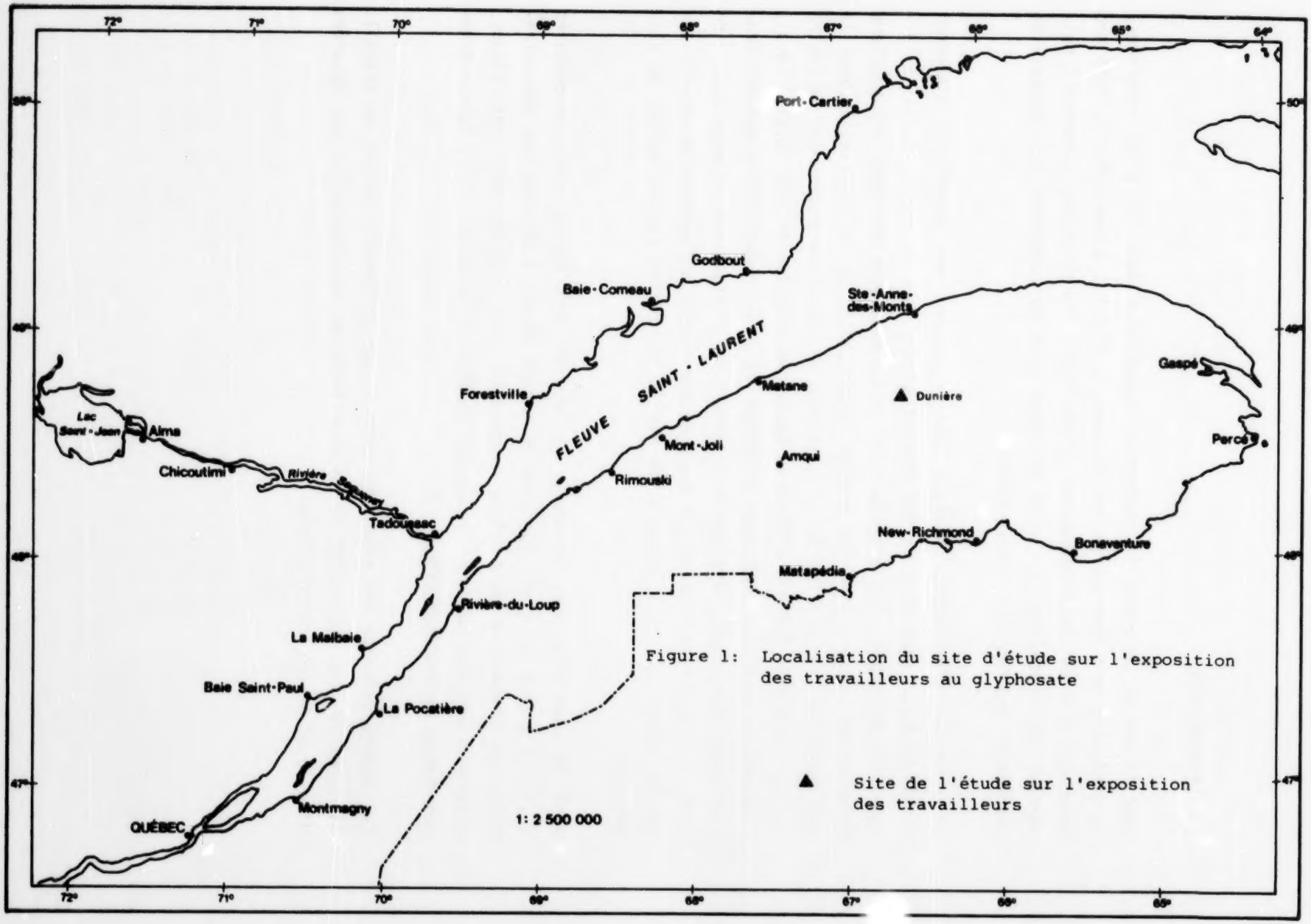


Figure 1: Localisation du site d'étude sur l'exposition des travailleurs au glyphosate

▲ Site de l'étude sur l'exposition des travailleurs

2. MÉTHODOLOGIE

2.1 Préparation et application du produit

Dans le cadre du programme d'entretien chimique des plantations 1986, on a utilisé du Roundup[MD], en préparation liquide soluble à l'eau. Ce phytocide contient 41% d'ingrédient actif, le N-(phosphonométhyle)glycine (glyphosate) et 59% d'ingrédients inertes (eau et adjuvants). Sa teneur en ingrédient actif est de 356 grammes par litre (g.i.a./l).

Le taux d'application est de 1 500 g.i.a./ha soit 4,2 litres de produit à l'hectare. La bouillie est pulvérisée au taux de 424 l/ha soit 1 partie de Roundup[MD] pour 100 parties d'eau. Le site étudié a été traité par voie terrestre avec des pulvérisateurs à barillet de type BoomJet[MD]. Quatre appareils étaient employés simultanément.

Le produit est appliqué par des équipes de cinq personnes, soit un opérateur, deux signaleurs, un mélangeur et un contremaître. L'opérateur conduit le véhicule et il actionne le dispositif de pulvérisation. Les signaleurs se tiennent aux extrémités des bandes traitées et guident le véhicule à l'aide de bâtons munis de rubans forestiers. Ce travail vise à assurer l'équidistance et le parallélisme des lignes de traitement. Le mélangeur prépare la bouillie à partir du concentré et charge les véhicules utilisés pour la pulvérisation. Le contremaître voit à la bonne marche de l'opération et en supervise les différentes étapes.

La pulvérisation est tributaire de certains facteurs météorologiques. La température doit être inférieure à 24°C, la vélocité des vents ne doit pas excéder 8 km/h et l'humidité relative doit dépasser 50%. Aucun traitement n'est effectué s'il pleut ou si une précipitation est prévue dans les quelques heures suivant un traitement.

Les travaux d'entretien, au site à l'étude, se sont déroulés du 2 au 14 août 1986 mais la présente étude a été réalisée du 5 au 14 août.

2.2 Échantillonnage de l'air

Tous les prélèvements ont été effectués à l'aide de pompes portatives Gilian^{MD} Hi Flow Sampler, modèle HFS113A, réglées pour un débit de 3 litres/minute. Chacune des pompes était munie d'un capteur en mousse de polyuréthane. La mousse est préalablement découpée en laboratoire, en pièces cylindriques de 4 cm X 0,5 cm puis lavée à l'acétate d'éthyle pendant six heures dans un soxhlet. Elle est ensuite introduite dans un tube de verre de même dimension et comprimée à une longueur de 2 cm. Le tube est alors enveloppé dans une feuille d'aluminium jusqu'à son utilisation. Mentionnons que des tests ont été effectués sur ces capteurs au laboratoire de chimie du S.E.E. pour vérifier l'efficacité de rétention du glyphosate. Douze essais ont alors été effectués pour des durées de prélèvement de 4 à 8 heures; ils ont révélé une rétention moyenne de 104% avec un coefficient de variation de 15%.

Avant chaque période de travail, on fixe les pompes à la ceinture des employés. Un tube de plastique flexible, relié à la pompe, est attaché au col des vêtements à l'aide d'une pince et permet d'échantillonner l'air dans la zone de respiration du travailleur. À la fin de la période de travail, la pompe est arrêtée.

Les quatre postes ont été étudiés: contremaître, opérateur, mélangeur et signaleur. Suite aux prélèvements, les filtres étaient enveloppés dans une feuille d'aluminium et déposés dans une bouteille. Cette dernière était conservée au froid puis congelée dès que possible, jusqu'au moment de l'analyse.

2.3 Méthode analytique*

2.3.1 Extraction

Le capteur de mousse polyuréthane est déposé dans un bécher de 100 ml puis immergé dans 15 ml d'eau purifiée. Le contenu est macéré pendant cinq minutes

* Cette méthode a été mise au point au laboratoire de chimie du Service des études environnementales.

puis le liquide est décanté dans un ballon de 500 ml tout en pressant la mousse contre la paroi du bécher. L'extraction (immersion, macération et décantation) est répétée cinq fois successivement où 15 ml d'eau sont utilisés pour chaque extraction. L'extrait est ensuite concentré à environ 1 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dans un bain à 80°C. Parallèlement, deux capteurs de mousse polyuréthane sont enrichis d'un étalon de glyphosate puis extraits de la même façon que pour l'échantillon.

2.3.2 Dérivation

Le phytocide est soumis à une estérification puis à une acétylation en appliquant la technique de Guinivan et al. (1982). L'extrait de l'échantillon ainsi que celui des étalons sont transvasés dans des éprouvettes, puis concentrés à sec par un courant d'azote dans un bain à 90°C. À chacun des récipients, on ajoute 1,5 ml de 10% BCl_3/2-chloroéthanol et le contenu est chauffé à 110°C pendant 45 minutes. L'excès de réactif est ensuite réduit à un volume approximatif de 0,3 ml par évaporation à 100°C. L'acétylation est menée par l'addition de 0,3 ml d'anhydride heptafluorobutyrique dans des conditions similaires à celles de l'estérification. À l'extrait contenant le glyphosate dérivé, on ajoute 2 ml d'une solution de 2,5% d'hydroxyde d'ammonium. La solution aqueuse est extraite par 2 X 4 ml d'hexane par agitation pendant deux minutes. La phase hexanique est par la suite transférée dans un tube centrifuge de 15 ml, puis asséchée par l'introduction d'une faible quantité de sulfate de sodium.

2.3.3 Dosage

L'identification et le dosage sont effectués à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse, Hewlett Packard modèle 5890 A, équipé de deux détecteurs spécifiques à l'azote et au phosphore (NPD). Les colonnes utilisées sont en pyrex de 60 cm de long et de 2 mm de diamètre intérieur, imprégnées de 3% OV-17 sur Gaz Chrom Q pour identification, et de 4% OV-101 + 6% OV-210 sur le même support pour confirmation. Les températures du four, de l'injecteur et du détec-

teur sont respectivement de 200, 250 et 300°C. Les débits des différents qaz, soit l'hélium, l'air et l'hydroqène sont respectivement de 30, 70 et 3 ml/mn. La quantification du glyphosate dans les échantillons est basée sur les étalons qui ont subi le même traitement que les échantillons.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Douze périodes de pulvérisation ont été surveillées, dont 8 le matin et 4 en soirée. On a recueilli au total 47 échantillons. Les durées de prélèvement, égales aux périodes de travail des employés, varient de 54 à 400 minutes.

On a détecté du glyphosate (>0,1 $\mu g/m^3$) dans tous les échantillons d'air prélevés, sauf deux (Tableau 1). Les concentrations allaient de 0,11 $\mu g/m^3$ à un maximum de 10,50 $\mu g/m^3$ d'air. Lors des opérations effectuées le matin, les plus fortes concentrations ont été détectées au poste de mélangeur ($\bar{x}$=5,15 $\mu g/m^3$). Les postes d'opérateur ($\bar{x}$=1,43 $\mu g/m^3$), de contremaître ($\bar{x}$=0,84 $\mu g/m^3$) et de signaleur ($\bar{x}$=0,63 $\mu g/m^3$) ont été moins exposés. Lors des opérations du soir, l'ordre est légèrement différent: opérateur ($\bar{x}$=6,49 $\mu g/m^3$), mélangeur ($\bar{x}$=5,48 $\mu g/m^3$), contremaître ($\bar{x}$=2,41 $\mu g/m^3$) et signaleur ($\bar{x}$=2,25 $\mu g/m^3$). Il convient toutefois de mentionner que l'échantillonnage du soir ne s'appuie que sur trois ou quatre échantillons alors que celui du matin repose sur huit échantillons.

À la lumière de ces résultats, le poste de mélangeur apparaît comme le plus exposé à l'inhalation du phytocide. Lors d'une étude portant sur l'exposition professionnelle des travailleurs forestiers au 2,4,5-T, Tat-Ha (1984) avait également identifié le plan de mélange comme un poste à risque.

Pour évaluer la signification toxicologique de ces résultats, des calculs ont été effectués en utilisant la sommation des deux plus fortes doses (concentration X durée) détectées respectivement le matin et le soir, pour le poste de mélangeur. Ces deux doses sont celles de 10,50 $\mu g/m^3$ pendant 288 minutes (matin) et 7,74 $\mu g/m^3$ pendant 182 minutes (soir). En supposant un débit respiratoire de 30 l/mn, un travailleur de 70 kg absorberait 0,002 mg/kg de glyphosate. Bien que cette quantité semble très faible, aucune interprétation ne peut être faite étant donné l'absence de dose sans effet par inhalation chez les mammifères. De plus, aucune limite acceptable de glyphosate dans l'air n'a été établie. Toutefois, la fiche technique du produit fait état d'une limite de 5 mg/m^3 d'air établie par l'Occupational Safety and Health Adminis-

TABLEAU 1: Concentrations de glyphosate mesurées aux sites de travail lors des pulvérisations terrestres de phytocides en 1986

DATE	DURÉE (mn)	SIGNALEUR ($\mu g/m^3$)	DURÉE (mn)	OPÉRATEUR ($\mu g/m^3$)	DURÉE (mn)	CONTREMAÎTRE ($\mu g/m^3$)	DURÉE (mn)	MÉLANGEUR ($\mu g/m^3$)
86-08-05 am	132	1,13	132	N.D.[1]	88	0,56	216	1,89
06 am	141	0,89	136	0,32	369	0,53	352	5,67
07 am	392	0,33	391	0,68	335	1,36	400	2,79
09 am	132	0,34	129	1,07	166	0,21	110	6,59
10 am	323	0,14	324	0,55	321	0,11	366	0,83
11 am	184	0,22	181	0,91	166	1,80	206	10,30
13 am	274	0,47	283	1,48	247	N.D.[1]	319	2,64
14 am	304	1,53	292	6,39	329	2,07	288	10,50
$\bar{x}$[2]		0,63		1,43		0,84		5,15
86-08-05 pm	57	1,78	-	-	69	0,98	102	6,04
09 pm	156	1,54	168	8,26	119	4,18	182	7,74
10 pm	173	4,47	165	8,31	158	1,84	216	6,37
13 pm	96	1,22	69	2,90	87	2,65	54	1,76
$\bar{x}$		2,25		6,49		2,41		5,48

[1]N.D.: $< 0,1\ \mu g/m^3$.
[2]Dans le cas des valeurs N.D., la moitié de la limite de détection a été utilisée.

tration des États-Unis (OSHA) pour la fraction respirable de particules nuisibles. La valeur maximale de 10,5 $\mu g/m^3$ de glyphosate dans l'air est donc 476 fois inférieure à cette limite. Selon le fabricant, cette concentration ne justifie pas le port d'équipements respiratoires (Monsanto, 1985).

Du strict point de vue de l'inhalation, il semblerait donc que les concentrations mesurées lors de ces pulvérisations ne représentent qu'un risque négligeable pour la santé des travailleurs surveillés.

BIBLIOGRAPHIE

GUINIVAN, A.R., P.N. THOMPSON and W.B. WHEELER, 1982. "Derivatization and clean-up improvements in determination of residues of glyphosate and aminomethyl-phosphonic acid in blueberries". J. Assoc. Off. Anal. Chem. 65:35-39.

MONSANTO COMPANY, 1985. Material Safety Data: Glyphosate technical. 6 pp.

TAT-HA, C. 1984. Programme de surveillance biologique de l'exposition professionnelle au 2,4,5-T des travailleurs forestiers à l'emploi du ministère de l'Énergie et des Ressources pour la période de pulvérisation d'été 1983. Centre de Toxicologie du Québec, 22 p. + ann.

Gouvernement du Québec
Ministère de l'Énergie et des Ressources
Service des études environnementales